

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/035513 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 39/23, (SATOMI,Kouji) [JP/JP]; 〒641-0007 和歌山県 和歌山市 小雑賀 2 丁目 5 番 1 1 5 号 本州化学工業株式会社内 Wakayama (JP). 大野 裕康 (OONO,Hiroyasu) [JP/JP]; 〒641-0007 和歌山県 和歌山市 小雑賀 2 丁目 5 番 1 1 5 号 本州化学工業株式会社内 Wakayama (JP). 江川 健志 (EKAWA,Kenji) [JP/JP]; 〒641-0007 和歌山県 和歌山市 小雑賀 2 丁目 5 番 1 1 5 号 本州化学工業株式会社内 Wakayama (JP).
- C08G 18/32, 63/193, 64/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013222
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2002-302887  
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本州化学工業株式会社 (HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 1 号 八重洲ダイビル Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 児玉 喜博, 外(KODAMA,Yoshihiro et al.); 〒101-0021 東京都千代田区外神田 2-1 7-2 延寿お茶の水ビル 3 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 里見 亨史
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL 4,4'-DIHYDROXYPHENYL-BICYCLOHEXENE

(54) 発明の名称: 新規な 4, 4' -ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン類

(57) Abstract: A novel 4,4'-dihydroxyphenyl-bicyclohexene is produced by thermally decomposing a 4,4,4',4'-tetrahydroxyphenyl-bicyclohexane preferably in the presence of an alkaline catalyst. The 4,4'-dihydroxyphenyl-bicyclohexene is useful as a synthetic resin material for liquid crystal polyester, polycarbonate, polyurethane and the like, or a material for photoresists of display devices, semiconductors and the like.

(57) 要約: 4,4,4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類を、好ましくはアルカリ触媒の存在下に熱分解することにより、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等の合成樹脂原料、表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料として有用な新規 4,4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン類を製造する。

WO 2004/035513 A1

## 明細書

## 新規な4, 4'-ジヒドロキシフェニルビシクロヘキセン類

技術分野

本発明は、いずれのヒドロキシフェニル基にも、置換基がないか、又は両方のヒドロキシフェニル基に共に低級アルキル基を有する新規な4, 4'-ジヒドロキシフェニルビシクロヘキセン類に関する。

背景技術

従来、1, 4-ヒドロキシフェニル置換シクロヘキセン類に関しては、例えば、ケミカルアブストラクトにカルボキシメチル基とナフチル基が置換されたもの（CAS登録番号101789-46-2）、フェニル基が置換されたもの（CAS登録番号202266-25-9）等が開示されている。

しかしながら、ビシクロヘキセン骨格を持つ、4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は知られていない。

これらの4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は、上述のシクロヘキセン骨格を持つ化合物よりも、融点の向上、耐熱性、耐候性等の性能の向上が期待され、それ自体、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、等の合成樹脂原料、表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料として有用である。

さらに、4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は、種々の有用な化合物の中間体としても有用である。例えば、4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類のシクロヘキセン部分を脱水素することにより、4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビフェニルとすることができ、あるいは4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類のシクロヘキセン部分を水素添加することにより、4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキサン

とすることができ、これらもまた、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、等の合成樹脂原料、表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料として有用性が期待できる。

#### 特許文献

特開 2000-34248 号公報

#### 非特許文献

CAS 登録番号 101789-46-2

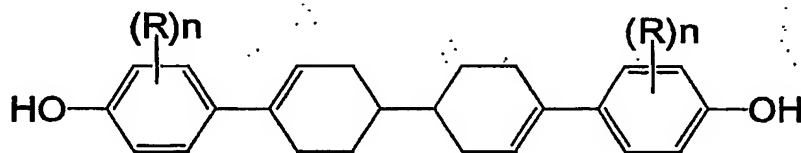
CAS 登録番号 202266-25-9

#### 発明の開示

本発明は、いずれのヒドロキシフェニル基にも置換基がないか、又は両方のヒドロキシフェニル基に共に低級アルキル基を有する新規な 4, 4'-ジヒドロキシフェニルービスシクロヘキセン類を提供することにある。

本発明による新規な 4, 4'-ジヒドロキシフェニルービスシクロヘキセン類は下記一般式 1 で表される。

一般式 1



(式中、Rは炭素原子数1～4のアルキル基を表し、nは0又は1～3の整数を示す。)

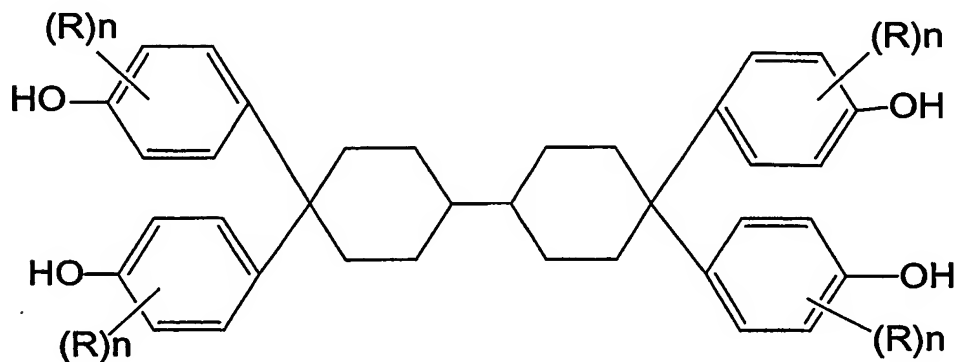
上記一般式 1 において、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、プロピル基又はブチル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。またnは0又は1～3の整数を示す。

本発明による 4, 4'-ジヒドロキシフェニルービスシクロヘキセン類すなわち、4, 4'-ジヒドロキシフェニルービスシクロヘキセン-3類の具体例とし

ては、例えば、4, 4'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(3, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(2, 3, 6-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(3-nプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(3-nブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 4, 4'-ジ(3-イソブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3又は4, 4'-ジ(3-tブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3等を挙げることができる。

このような、本発明における一般式1で表される4, 4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン類は、例えば下記一般式2で表される4, 4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類を、好ましくはアルカリ触媒の存在下に熱分解することにより得ることができる。

一般式2



(式中、R及びnは一般式1のそれと同一である)

本発明による4, 4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン類の製造のための出発原料である上記一般式2で表される4, 4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類としては、具体的には、例えば4, 4, 4', 4'-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(3, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(2, 3, 6-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(3-nプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(3-イソブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン、4, 4, 4', 4'-テトラ(3-tブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン等を挙げることができる。

上記一般式2で表される4, 4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類は、例えば、特開2000-34248号公報に記載されているように、酸触媒の存在下に、4, 4'-ビスクロヘキサノンと置換フェノール類を反応させることにより容易に得ることができる。

上記一般式2で表される4, 4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類の熱分解は、触媒の不存在下に行ってもよいが、好ましくは、アルカリ触媒の存在下に行われる。このアルカリ触媒としては、特に、限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、ナトリウムフェノキシド、カリウムフェノキシド等のアルカリ金

属フェノキシド、水酸化マグネシウム又は水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物等を挙げることができる。これらの中では、特に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましく用いられる。

このように、アルカリ触媒を用いる場合は、アルカリ触媒は、4, 4, 4', 4' -テトラヒドロキシフェニルービスシクロヘキサン類100重量部に対して、通常、0.01~30重量部、好ましくは0.1~15重量部の範囲で用いられる。触媒の使用形態は、特に制限はないが、仕込み操作が容易である点から、好ましくは、10~50重量%の水溶液として用いられる。

上記4, 4, 4', 4' -テトラヒドロキシフェニルービスシクロヘキサン類の熱分解は、出発原料である4, 4, 4', 4' -テトラヒドロキシフェニルービスシクロヘキサン類及び/又は目的物である4, 4' -ジヒドロキシフェニルービスシクロヘキサン類の融点が高いので、熱分解温度において、その液状性の改善を図るため、さらには、生成した目的物の熱重合を防止するために、好ましくは、反応溶媒の存在下に行われる。

上記溶媒としては、熱分解温度において不活性であり、しかも、反応混合物から溜出しない溶媒であれば、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール等のポリエチレングリコール類、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール類、グリセリン等の多価アルコール類が用いられる。

また、市販の有機熱媒体である「サームエス」（新日鉄化学株式会社製）又は「SK-OIL」（綜研化学株式会社製）等も用いられる。

このような溶媒は、用いるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類100重量部に対して、通常、20~2000重量部、好ましくは、100~800重量部の範囲で用いられる。

4, 4, 4', 4' -テトラヒドロキシフェニルービスシクロヘキサン類の熱分解は、通常、150~300℃の範囲、好ましくは、180~250℃の範囲の温度で行われる。

熱分解温度が低すぎるときは、反応温度が遅すぎ、他方、熱分解温度が高すぎるときは、望ましくない副反応が多くなるからである。また、熱分解の反応

圧力は、特に限定されるものではないが、通常、常圧乃至減圧下の範囲であり、例えば、1～760 mmHg ゲージの範囲、好ましくは、10～50 mmHg ゲージの範囲である。

このような反応条件において、4, 4, 4'、4'-テトラヒドロキシフェニルビスクロヘキサン類の熱分解は、通常、1～6時間程度で終了する。熱分解反応は、例えば、分解反応によって生成するアルキルフェノール類の溜出がなくなった時点をその終点とすることができる。

好ましい態様によれば、例えば、反応容器にヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類トテトラエチレングリコール等の溶媒を仕込み、温度190～220℃、圧力10～50 mmHg ゲージで3～6時間程度、分解反応によって生成したアルキルフェノール類を溜去しながら、攪拌することによって行われる。このようにして、4, 4, 4'、4'-テトラヒドロキシフェニルビスクロヘキサン類を熱分解することによって本発明による4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビスクロヘキセン類を、通常、90%程度の反応収率にて得ることができる。本発明の目的生成物の4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビスクロヘキセン類は、それ自体、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等の合成樹脂の原料又は表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料として有用性が期待される。さらに、本発明による4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビスクロヘキセン類は、種々の有用な化合物の中間体としても有用である。例えば、4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビスクロヘキセン類のシクロヘキセン部分を脱水素することにより、4, 4''-ヒドロキシフェニル置換ビフェニルとすることができ、あるいは、4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビスクロヘキセン類のシクロヘキセン部分を水素添加することにより、4, 4''-ヒドロキシフェニル置換ビスクロヘキサンとすることができ、これらも、また、液晶ポリエステル、ポリカーボネート又はポリウレタン等の合成樹脂原料、表示素子又は半導体等のフォトレジスト等の原料として有用性が期待できる。

発明を実施するための最良の形態

本発明を実施例により、さらに詳しく説明する。

参考例 1

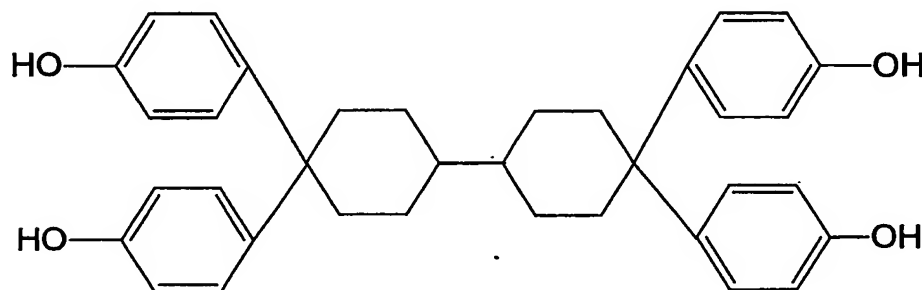
4, 4, 4', 4' -テトラ (4-ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン (式 3 の化合物) の合成 ;

フェノール 209.4 g、ドデシルメルカプタン 2.4 g 及びメタノール 18.9 g を反応容器 (1 L 容量の 4 つ口フラスコ) に仕込み、反応容器内を窒素置換した。次いで、攪拌下に、塩化水素ガスを吹き込みながら、温度 40℃ において、4, 4' -ビシクロヘキサノン 24.2 g とフェノール 24.2 g をメタノール 24.2 g に溶解した溶液を、3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに、同温度で、攪拌下に、17 時間反応を行った。

反応終了後、反応終了混合液に、75%リン酸水溶液 2.5 g、次いで 16%水酸化ナトリウム水溶液 111.8 g を加えて PH6 に中和した。中和後の溶液に、加温下にメチルイソブチルケトン 92.7 g と水 75.1 g の混合溶液を加え、冷却して晶析、次いで濾過、乾燥を行い、純度 91.3% (高速液体クロマトグラフィー分析による) の 4, 4, 4', 4' -テトラ (4-ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン 63.3 g を淡赤白色固体として得た。

原料 4, 4' -ビシクロヘキサノンに対する収率は 89.6 モル%であった。

式 3



実施例 1

4, 4'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3 (式4の化合物) の合成;

上記参考例1で得られた4, 4, 4', 4'-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン(純度91.3%) 63.3 g (0.112モル)、テトラエチレングリコール212 g とを反応容器(1 L容量の4つ口フラスコ)に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、これに48%水酸化ナトリウム水溶液3.9 g (0.0468モル)を添加し、反応容器内圧を約3.0 Kpaの減圧とし、温度203℃において、3時間、熱分解反応を行った。

溜出物が溜出しなくなった時点を熱分解反応の終点とした。反応終了後、得られた反応混合物に純水41.8 g と50%酢酸水溶液を加えて、PH6程度に中和して、スラリー液を得た。

このようにして得られた上記スラリー液にメタノール83 gを加え、晶析し、次いで濾過を行って、淡黄色固体37.3 gを得た。次いで、300 mlの4つ口フラスコに、得られた淡黄色固体37.3 gと水149.4 gを仕込み、窒素置換した後、温度82℃において、2時間攪拌した後、スラリー液を冷却、濾過、次いで乾燥を行い、純度97.4% (高速液体クロマトグラフィー分析による)の4, 4'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3、29.9 gを淡黄色粉体として得た。

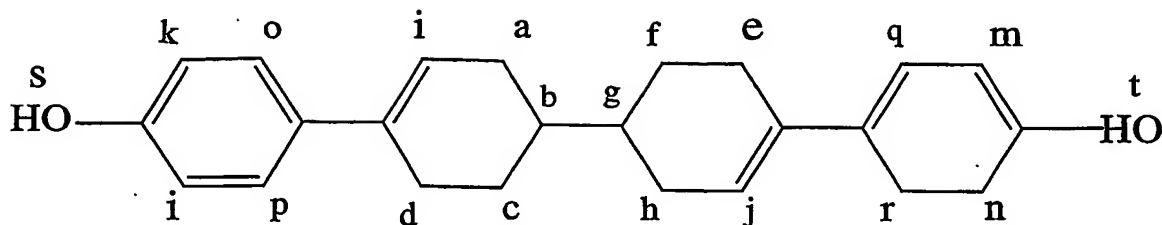
原料4, 4, 4', 4'-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサンに対する収率は73.4モル%であった。

融点: 318℃ (示差熱分析法)

分子量: 347 (M+H)<sup>+</sup> (質量分析法)

プロトンNMR (400 MHz、溶媒 DMSO-d)

式 4



帰属	$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数
a~h	1.29~1.43 1.94~1.96 2.21~2.44	m	14
i・j	5.99	s	2
k~r	6.69、7.22	d	8
s・t	9.31	s	2

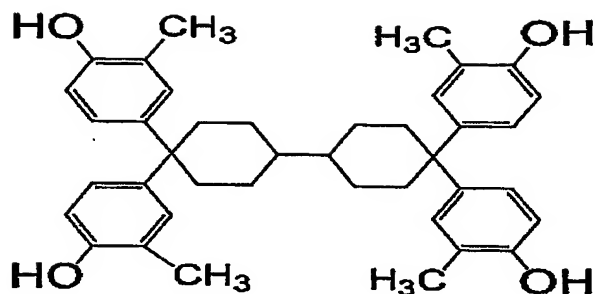
### 参考例 2

4、4、4'、4'-テトラ（3-メチルー4-ヒドロキシフェニル）ビスクロヘキサンの合成(式5の化合物)；

参考例1において、フェノール209.4g、メタノール18.9gに替えて0-クレゾール177.6g、メタノール23.5gを、4、4'-ビスクロヘキサノン24.2gとフェノール24.2gをメタノール24.2gに溶解した溶液に替えて4、4'-ビスクロヘキサノン38.9gと0-クレゾール38.9gをメタノール15.7gに溶解した溶液を使用した以外は、参考例1と同様にして反応、中和、晶析、ついで濾過を行い、4、4、4'、4'-テトラ（3-メチルー4-ヒドロキシフェニル）ビスクロヘキサン235.5gを白色固体（溶媒で湿潤した未乾燥品）として得た。

原料4、4'-ビスクロヘキサノンに対する収率は86.5モル%であった。

式5

実施例2

4, 4' -ジ (3 -メチル -4 -ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン -3 の合成 (式6 の化合物) ；

上記参考例2で得られた4, 4, 4', 4' -テトラ (3 -メチル -4 -ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサノール235. 5 g、テトラエチレングリコール256. 9 g及び48%水酸化ナトリウム水溶液2. 7 gを反応容器(1L容量4ツロフラスコ)に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、反応容器内圧を約3 Kpaの減圧とし、温度198℃で2時間30分熱分解反応を行った。

反応終了後、得られた反応混合物に純水128 gと50%酢酸水溶液を加えて、PH6程度に中和して、スラリーを得た。

このようにして得られた上記スラリー液にメタノール202 gを加え、晶析し、次いで濾過を行って、淡赤黄色固体を69. 4 gを得た。

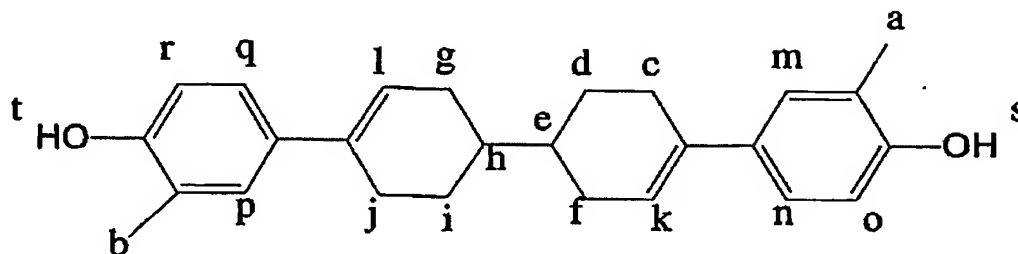
次いで、500 mlの四ツロフラスコに、得られた淡赤黄色固体69. 4 gと水277 gを仕込み、実施例1と同様にして、純度98. 0% (高速液体クロマトグラフィー分析による) の4, 4' -ジ (3 -メチル -4 -ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン -3、51. 5 gを淡黄灰白色固体として得た。原料の4, 4, 4', 4' -テトラ (3 -メチル -4 -ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサノールに対する収率は7. 7. 2モル%であった (原料の4, 4' -ビシクロヘキサノールに対する収率は66. 8モル%)。

融点：227℃（示差熱分析法）

分子量：375 (M+H)<sup>+</sup>（質量分析法）

プロトンNMR分析（400MHz、溶媒 DMSO-d）

式6



帰属	$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数
a, b	2.20	s	6
c~j	1.38~1.49 2.02~2.12 2.27~2.52	m	14
k~l	6.01	s	2
m~r	6.74~6.76 7.06~7.09 7.17	d d s	6
s, t	8.07	s	2

### 参考例3

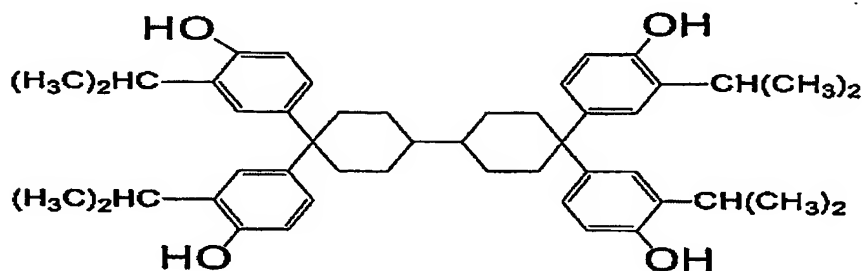
4、4、4'、4'-テトラ（3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル）ビスクロヘキサンの合成（式7の化合物）；

参考例1において、フェノール209.4g、メタノール18.9に替えて0-イソプロピルフェノール236.8g、メタノール23.7gを、4、4'-ビスクロヘキサノン24.2gとフェノール24.2gをメタノール24.2gに溶解した溶液に替えて4、4'-ビスクロヘキサノン39.0gと

0-イソプロピルフェノール 39.0 g をメタノール 15.8 g に溶解した溶液を使用した以外は、参考例 1 と同様にして反応、中和、晶析、ついで濾過を行い、4、4、4'、4'-テトラ（3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル）ビスクロヘキサン 175.9 g を白色固体（溶媒で湿潤した未乾燥品）として得た。

原料 4、4'-ビスクロヘキサノンに対する収率は 78.7 モル%であった。

式 7



### 実施例 3

4、4'-ジ（3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル）ビスクロヘキセン-3 の合成（式 8 の化合物）；

上記参考例 3 で得られた 4、4、4'、4'-テトラ（3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル）ビスクロヘキサン 175.9 g、テトラエチレングリコール 175.9 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 2.9 g を反応容器（1L 容量 4ツロフラスコ）に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、反応容器内圧を約 3 Kpa の減圧とし、温度 198℃ で 3 時間 40 分熱分解反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物に純水 140 g と 50% 酢酸水溶液を加えて、PH 6 程度に中和して、スラリー液を得た。

このようにして得られた上記スラリー液にトルエン 141 g を加え、60℃ に昇温して結晶を溶解し、次いでこれを水洗した後、水層を分離して、目的物を含む油層を得た。得られた油層にメチルイソブチルケトンと水を加えて、洗浄し、その後、水層を分液して、再度油層を得た。得られた油層を冷却し、析

出した結晶を濾過、乾燥して、純度 98.3% (高速液体クロマトグラフィー分析による) の淡黄色固体 39.2 g を得た。

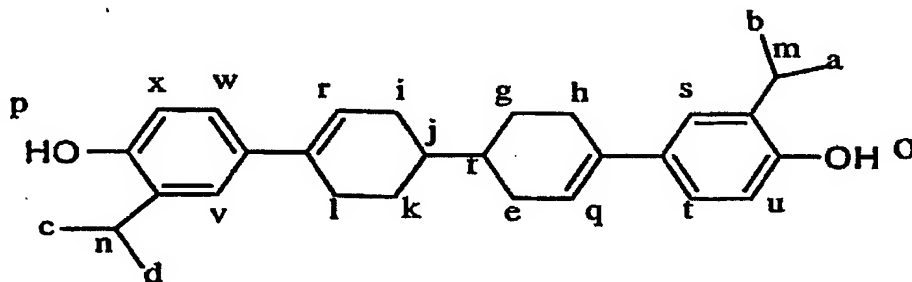
原料の 4、4、4'、4'-テトラ (3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサンに対する収率は 56.7 モル% であった (原料 4、4'-ビシクロヘキサノンに対する収率は 44.6 モル%)。

融点: 165°C (示差熱分析法)

分子量: 431 (M+H)<sup>+</sup> (質量分析法)

プロトン NMR 分析 (400 MHz、溶媒 DMSO-d)

式 8



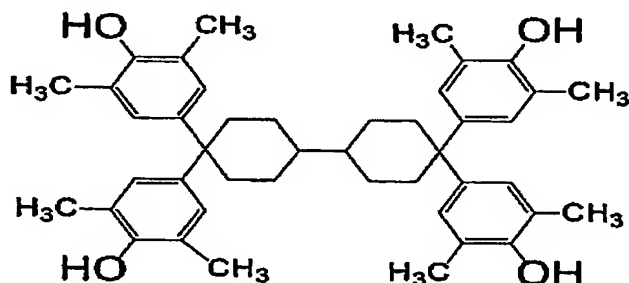
帰属	$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数
a~d	1.26~1.31	d	12
e~l	1.36~1.53 2.00~2.03 2.27~2.52	m	14
m, n	3.14~3.25	m	2
o, p	4.65	s	2
q, r	6.03	s	2
s~x	6.68~6.70 7.06~7.11 7.22~7.25	d d s	6

#### 参考例 4

4、4、4'、4'-テトラ (3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサンの合成 (式 9 の化合物) ;

参考例1において、フェノール209.4g、メタノール18.9に替えて2,6-キシレノール352.6g、メタノール35.3gを、4,4'-ビスクロヘキサノン24.2gとフェノール24.2gをメタノール24.2gに溶解した溶液に替えて4,4'-ビスクロヘキサノン66.7gと2,6-キシレノール66.7gをメタノール31.4gに溶解した溶液を使用した以外は、参考例1と同様にして反応、中和、晶析、ついで濾過を行い、4,4'-4'-テトラ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン295.1gを白色固体(溶媒で湿潤した未乾燥品)として得た。原料4,4'-ビスクロヘキサノンに対する収率は95.1モル%であった。

式9



#### 実施例4

4,4'-ジ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3の合成(式10の化合物)；

上記参考例4で得られた4,4'-4'-テトラ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサン295.1g、テトラエチレングリコール401.5g及び48%水酸化ナトリウム水溶液5.0gを反応容器(2L容量4ツロフラスコ)に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、反応容器内圧を約3Kpaの減圧とし、温度199℃で2時間30分熱分解反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物に純水200gと50%酢酸水溶液を加えて、PH6程度に中和して、スラリーを得た。

このようにして得られた上記スラリー液にメタノール 332 g を加え、晶析し、次いで濾過を行って、黄色固体を 131.2 g を得た。

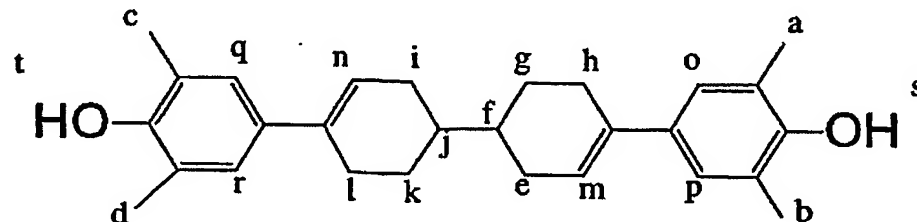
次いで、1000 ml の四つ口フラスコに、得られた黄色固体 131.2 g と水 524 g を仕込み、実施例 1 と同様にして、純度 98.9% (高速液体クロマトグラフィー分析による) の 4, 4'-ジ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3, 112.3 g を黄色固体として得た。原料の 4, 4', 4'-テトラ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキサンに対する収率は 84.5 モル%であった(原料 4, 4'-ビスクロヘキサノンに対する収率は 80.4 モル%)。

融点: 233°C (示差熱分析法)

分子量: 403 (M+H)<sup>+</sup> (質量分析法)

プロトン NMR 分析 (400 MHz、溶媒 DMSO-d)

式 10



帰属	$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数
a~d	2.12	s	12
e~l	1.27~1.39 1.94~1.98 2.14~2.43	m	14
m, n	5.95	s	2
o~r	6.94	s	4
s, t	8.10	s	2

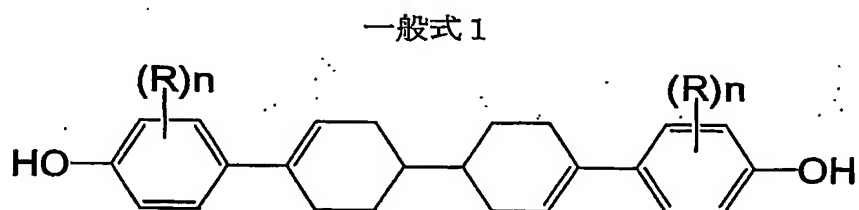
### 産業上の利用可能性

本発明の新規 4, 4'-ヒドロキシフェニル置換ビスクロヘキセン類は、いずれのヒドロキシフェニル基にも置換基がないか、又は両方のヒドロキシフェニル基に共に低級アルキル基を有し、且つシクロヘキセン骨格を持つ 1, 4-ヒドロキシフェニル置換シクロヘキセン類化合物よりも、融点の向上、耐熱性、耐候性等の性能の向上が期待される。また、それ自体、液晶ポリエステル、ポリカーボネート又はポリウレタン等の合成樹脂原料、表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料又は種々の有用な化合物の中間体としても有用である。

## 請求の範囲

1. 下記一般式1で表される4, 4'-ジヒドロキシフェニルビシクロヘキセン類。

(式中、Rは炭素原子数1～4のアルキル基を表し、nは0又は1～3の整数を示す。)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13222

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C39/23, C08G18/32, 63/193, 64/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C39/23, C08G18/32, 63/193, 64/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
REGISTRY (STN), CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-278249 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 October, 1995 (24.10.95), Page 10 (Family: none)	1
Y	JP 2-311524 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 December, 1990 (27.12.90), Pages 1 to 10 (Family: none)	1
Y	JP 1-299821 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 December, 1989 (04.12.89), Pages 1 to 3 (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 January, 2004 (20.01.04)Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C39/23, C08G18/32, 63/193, 64/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C39/23, C08G18/32, 63/193, 64/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-278249 A(積水化学工業株式会社)1995. 10. 24 第10頁 (ファミリーなし)	1
Y	JP 2-311524 A(積水化学工業株式会社)1990. 12. 27 第1-10頁 (ファミリーなし)	1
Y	JP 1-299821 A(積水化学工業株式会社)1989. 12. 04 第1-3頁 (ファミリーなし)	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443